

Bhopal: porquê?

João A.A. Lourenço *

A catástrofe

Bhopal, Índia, fábrica de pesticidas da Union Carbide India Ltd (51% do capital da Union Carbide, americana), domingo, 2 de Dezembro de 1984.

Cerca das 11 horas da noite, o pessoal de operação nota um aquecimento anormal num dos três reservatórios subterrâneos contendo 25 toneladas de isocianato de metilo, o MIC-610. O sistema de arrefecimento acoplado ao reservatório estava fora de serviço... como medida de poupança de energia.

Quinze minutos passados da meia-noite. A elevação de pressão no reservatório faz abrir a válvula de segurança. Os vapores encaminham-se para as duas torres de neutralização, operando com uma solução a 20% de soda cáustica. Apenas uma se encontrava em condições de funcionamento. De qualquer modo, a sua capacidade era limitada relativamente à quantidade de isocianato armazenada. Em seguida, os gases dirigem-se para a torre de "flare", que, em condições normais, deveria queimar o excesso de gás não neutralizado. Estava fora de serviço, para reparações, devido a problemas de corrosão.

1,30 h da madrugada. A fuga foi contida. Na atmosfera, as 25 toneladas de isocianato, em nuvem compacta e baixa, a caminho da cidade de Bhopal, e dos seus 800 000 habitantes. Número de vítimas? 2000 oficialmente, 5000 provavelmente. 10 000 pessoas permanentemente afectadas, 200 000 afectadas de algum modo. Os dados conhecidos sobre os efeitos tóxicos do isocianato de metilo eram escassos, especialmente quanto aos efeitos a longo prazo. Crê-se que os melhores dados estariam na posse dos toxicologistas da Union Carbide, sendo tratados, pelo menos até à data de acidente, como informação reservada.

Em 1965, na Alemanha Ocidental, tinham sido levadas a cabo experiências de exposição ao gás com seres humanos, por períodos de 1 a 5 minutos. A 0,4 ppm, o gás não era detectado pelo olfacto, nem se observava efeitos irritantes; a 2,0 ppm, notava-se sintomas de irritação no nariz, garganta e olhos; a 21,0 ppm, os efeitos eram insuportáveis.

Estas experiências contribuíram, em parte, para que a American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) recomendasse um limite de exposição de 0,02 ppm, em média, para os trabalhadores lidando com esta substância, ao longo de um turno de 8 horas. Como termo de comparação, o limite de exposição ao fosgênio, gás tóxico utilizado na 1.ª Guerra Mundial, era de 0,1 ppm.

A maior parte das vítimas pereceu por alteração da função respiratória. Nalgumas pessoas, secreções internas maciças bloquearam o tecido pulmonar. Noutras, con-

tracções espasmódicas dos brônquios levaram à morte por sufocação.

Nos sobreviventes, registaram-se alterações respiratórias, lesões da córnea, e uma longa lista de afecções menores, tais como secreção lacrimal abundante, sensibilidade à luz, tosse, falta de apetite e fadiga extrema. Nas mulheres grávidas temia-se pelo efeito das deficiências de oxigenação em relação aos fetos. E, se em muitos casos havia indicações de que os efeitos eram reversíveis, noutros suspeitava-se de alterações permanentes.

As reacções e os problemas de operação na unidade de Bhopal

Até hoje ignoram-se as razões que comprovadamente estiveram na origem da anormal elevação de temperatura registada no tanque de armazenagem de isocianato de metilo, e que levou ao acidente.

Dir-se-á que existem hipóteses razoáveis.

Os isocianatos são, como é do conhecimento geral, compostos extremamente reactivos, característica favorecida pela presença do sistema de duplas ligações contíguas, de grande importância na formação de produtos intermediários.

São três os isocianatos principais usados industrialmente: o diisocianato de tolueno (TDI), o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) e o isocianato de metilo (MIC). Os dois primeiros são aplicados quase exclusivamente na produção de polímeros de uretano e isocianuratos. O isocianato de metilo é quase totalmente absorvido no fabrico de pesticidas.

Destes isocianatos, todos tóxicos e inflamáveis, o isocianato de metilo é o de manuseamento mais delicado devido à sua maior volatilidade (p.e. 39,1°C, à pressão normal) e densidade cerca de duas vezes superior à do ar. Dado que a água pode reagir com o isocianato de metilo, numa reacção catalisada por vestígios de ácido ou de base, com formação de metilamina e dióxido de carbono, reagindo a metilamina formada com isocianato para dar 1,3-dimetilureia ou 1,3,5-trimetilbiureto (respectivamente na presença de um excesso de água ou de um excesso de isocianato), a água tornou-se um dos principais contaminantes suspeitos de estarem na origem do sucedido (Fig. 1).

Uma vez iniciada a reacção do isocianato de metilo com água, e não sendo removido o calor desenvolvido (cerca de 8600 kJ por kg de H₂O), ter-se-ia acelerado rapidamente, com maior libertação de calor e de dióxido de carbono, levando o conteúdo do tanque à ebulição, enquanto que a sobrepressão fazia abrir as válvulas de segurança. Esta a suspeita inicial, reforçada pela detec-

* Engenheiro Químico, LNETI, DTIQ, Serviço de Química Fina.

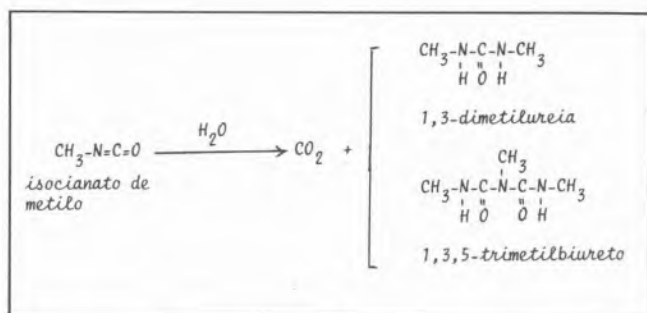


Fig. 1

Reacção do isocianato de metilo com água

ção de água condensada nas tubagens de ventilação dos tanques. A possibilidade de contaminação com água proveniente de fugas com origem nos sistemas de refrigeração estava excluída, porque em Bhopal eram utilizados fluorocarbonetos para efeitos de refrigeração.

Na hipótese admitida pela Union Carbide em conferência de imprensa de 20 de Março de 1985, em Danbury, Connecticut, cerca de 500 litros de água teriam penetrado no reservatório de MIC-160, iniciando a reacção. Esta teria sido catalisada por iões de ferro gerados no tanque devido à presença de uma quantidade anormalmente elevada de clorofórmio (usando no "queching" da reacção de produção do isocianato); o clorofórmio terá produzindo iões cloreto por dissociação e estes, atacando o aço inox 304 utilizado na construção do tanque, terão originado os iões de ferro livres.

Como teria tal quantidade de água entrado no tanque? Especulativamente, a Union Carbide sugeria que teria havido um erro de operação numa tentativa de pressurização do tanque, efectuada um pouco antes do acidente, como adiante se verá.

O isocianato de metilo não precisa, porém, de um espécie diferente para iniciar uma reacção. Desde que suficientemente puro, e na presença de um catalisador adequado, o isocianato de metilo pode polimerizar, conduzindo à formação de um trímero (trametilisocianurato) ou de um polímero resinoso (Fig. 2). A reacção de trimerização é exotérmica, libertando 54 kcal por mole de trímero.

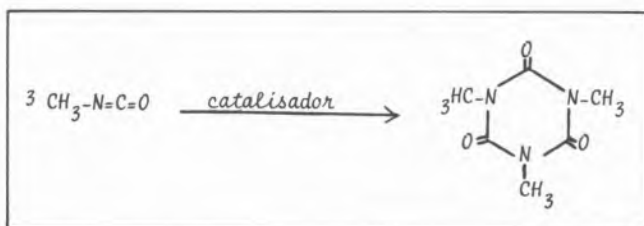


Fig. 2

Trimerização do isocianeto de metilo

Quais os catalisadores adequados neste último caso? Bases fortes, como o hidróxido de sódio, o metóxido de sódio, a trifenilarsina, a trifenilfosfina e cloretos metálicos. De notar que a válvula de segurança da tubagem colectora das linhas de "vent" foi detectada a presença de soda.

Nas suas instruções sobre precauções a observar no manuseamento do produto, a Union Carbide recomendava a exclusão do contacto do isocianato com ferro, cobre, zinco e estanho. Estipulava-se a inclusão de filtros nas linhas de azoto destinado a tornar inerte a atmosfera em contacto com o produto, bem como a instalação de vál-

vulas de retenção nessas linhas para evitar a contaminação dos tanques com materiais arrastados por refluxos provenientes quer das linhas de gases, quer das linhas de descarga dos tanques.

No entanto, desde 30 de Novembro que os manómetros do reservatório do MIC-160 revelavam uma situação anormal de pressurização. A pressão normal de 20 psi tinha baixado para cerca de 3 psi. No próprio dia 2 de Dezembro, e possivelmente relacionada com este facto, não tinha tido êxito uma tentativa de alimentação da unidade de fabrico de pesticidas a partir do tanque, tendo-se feito, em alternativa, a descarga de outro tanque. A válvula de segurança do tanque, isolada deste por um disco de ruptura, com controle de pressão no espaço intermédio, por meio de um manómetro, poderia já ter cedido, situação unicamente detectável no campo visto não haver indicação desta pressão ou alarme com ela relacionado na sala de controle.

Há já bastante tempo que o caminho à entrada de contaminantes poderia estar aberto.

Histórias por detrás da história

A Union Carbide produz o isocianato de metilo como produto intermediário no fabrico de dois pesticidas, o 1-naftil-N-metilcarbamat (carbarilo), com o nome comercial de Sevin, e um pesticida de solos, o Temik. Utiliza-o igualmente na produção de um insecticida, o metomilo, para a Shell Chemical, que o comercializa com o nome de Nudrin.

O isocianato de metilo é produzido por reacção exotérmica entre metilamina e fosgénio, em que se forma também cloreto de hidrogénio (Fig. 3), o qual é separado numa torre de absorção, seguindo o isocianato directamente para a produção de pesticidas ou para armazenagem.

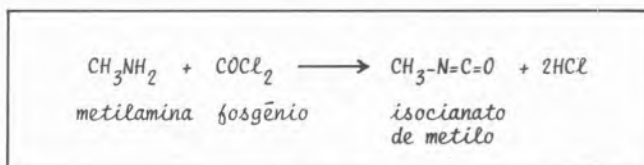


Fig. 3

Produção de isocianato de metilo

O carbarilo provém da reacção de 1-naftol com isocianato de metilo, formando-se com rendimento elevado e sem que haja produção de subprodutos nocivos (Fig. 4).

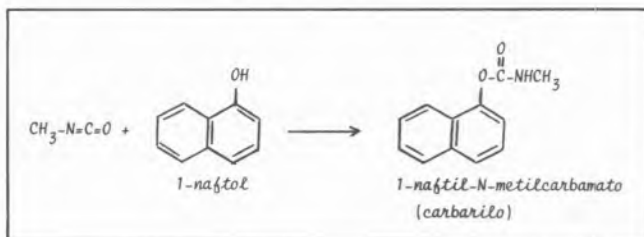


Fig. 4

Produção de carbarilo a partir do isocianato de metilo

No entanto, a própria Union Carbide dispunha de um processo alternativo para a produção de carbarilo, o qual consiste em fazer reagir 1-naftol com fosgénio, para dar cloroformato de 1-naftilo e cloreto de hidrogénio, seguido de reacção do cloroformato com metilamina para originar carbarilo com formação de cloreto de

hidrogénio (Fig. 5). Este processo era utilizado desde 1957 pela Union Carbide, só tendo adoptado o actual processo em 1973.

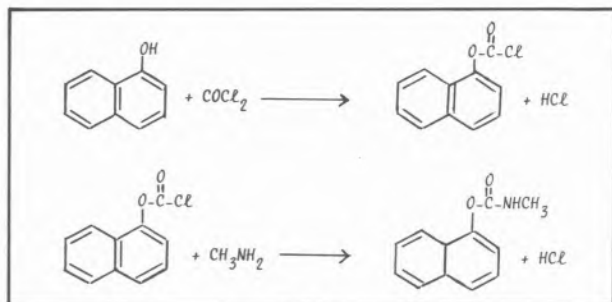


Fig. 5

Via alternativa para produção de carbarilo

Acontece que a Union Carbide é o único fornecedor de isocianato de metilo para as empresas fabricantes de pesticidas de carbamatos. É o caso, entre outros, da DuPont, na produção de Lannate, a sua marca comercial de metomilo, e da FMC que produz o carbofurano com o nome comercial de Furadan. É óbvio que, nestas circunstâncias, a Union Carbide não só teria interesse em passar pela produção de isocianato de metilo, como seria também levada a constituir "stocks" mais elevados do que os ditados pelas necessidades de funcionamento do processo de produção de pesticidas que ela própria comercializa.

Assim, embora a unidade fabril de Bhopal consumisse todo o isocianato produzido, a prática anterior não levantaria grandes objecções à armazenagem de grandes quantidades de isocianato de metilo, ressaltando mais a sua vantagem como "tampão" contra os efeitos de interrupções da produção a montante.

Exemplo de uma atitude tecnológica diferente é a da Bayer, que, embora por processo diferente, produz isocianato de metilo na Alemanha Ocidental e na Bélgica, integrado no processo de obtenção de Propoxur (o-isopropoxifenil-N-metilcarbamato), e que consome praticamente à medida que é produzido.

A Union Carbide encara presentemente a aplicação do mesmo princípio no seu processo. Entretanto anunciou a intenção de dispendir cerca de 5 milhões de dólares em medidas de segurança numa unidade idêntica à de Bhopal, embora com uma capacidade cerca de 10 vezes maior, instalada em Institute, no estado de Virgínia, E.U.A.

Questões

Que distância vai, em termos de segurança, da bancada de laboratório à unidade industrial?

Até que ponto levar o esforço, humano e financeiro, no conhecimento do comportamento dos produtos previamente à sua produção?

Onde acaba a legitimidade económica de um processo?

Onde estabelecer os limites aceitáveis para a segurança passiva de trabalhadores e populações?

Como organizar os procedimentos de segurança activa?

Qual a fronteira entre operação e operação segura numa unidade industrial?

Qual a responsabilidade das administrações empresariais e industriais no estabelecimento desta fronteira?

Que condições (culturais, de formação, psicológicas sociais) são dadas aos trabalhadores de operação para actuarem com os mais elevados padrões de segurança?

Bhopal é um bom ponto de partida para ajudar a organizar o pensamento em torno destas questões.

AD HOC

Objectivo do Projecto: Determinação experimental de curvas de energia potencial de moléculas diatómicas homonucleares de metais de transição.

Interesse Social do Projecto: O tipo de dados a obter irá claramente favorecer, no imediato, a compreensão de fenómenos cuja origem está intimamente relacionada com os objectivos definidos por estudos recentes no âmbito da biotecnologia e em ligação estreita com resultados essenciais para o entendimento do efeito da radiação solar nas substâncias por ela excitáveis (vide, por exemplo, artigo no jornal Expresso de 5/7/85). As moléculas diatómicas homonucleares, para além de serem espécies essenciais à Vida (veja-se o caso típico do azoto, que, maugrado não ser constituído por elementos de transição, a curva já se encontra quantitativamente descrita), é uma substância fundamental para a actividade hodierna, como matéria-prima por excelência para a produção de fertilizantes. Por outro lado, é bem conhecida a importância industrial dos metais de transição nos domínios da catálise homogénea e heterogénea. Prevê-se, assim, que a aplicação dos resultados do presente projecto nas áreas referidas se possa fazer com relativa facilidade, dependendo embora das infra-estruturas de ligação Universidade-Indústria, cuja implementação se aguarda ansiosamente, para benefício das actividades de I&D (vide jornal Expresso de 12/7/84; suplemento "A Revista").

Classificação do Projecto: Pelas razões apontadas, 80% dos estudos situar-se-ão no domínio da investigação aplicada e 20% na área da investigação fundamental. (...)

O texto acima transcrito foi encontrado no cesto dos papéis de uma pessoa que decidiu pôr termo a uma situação que o aviltava e que, embora consciente dos riscos, procurará, na segunda versão da proposta, traduzir a ideia: "O projecto? Faço-o porque é giro e, sendo giro, dá-me muito gozo".

Correcção de última hora: O texto acima transcrito foi recuperado do cesto dos papéis de uma pessoa que decidiu pôr termo a uma situação que o aviltava, mas que, consciente dos riscos, repensou a decisão.

José de Sousa